

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-334729

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

---

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

---

(21)Application number : 2002-  
057108

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing :

04. 03. 2002 (72)Inventor :

IKEDA MASA AKI  
SHIGAKI KOICHIRO  
INOUE TERUHISA

---

(30)Priority

Priority  
number :

2001066891

Priority  
date :

09. 03. 2001

Priority  
country :

JP

---

(54) DYE-SENSITIZED PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop an inexpensive photoelectric conversion element using a dye expressed by the general formula (1) and having excellent conversion efficiency and a solar battery. (In the formula Ar1 and Ar2 express an aromatic ring or a heterocyclic ring each of which may have a substitute. XYZ express an hydrogen atom or a substitute).

SOLUTION: This solar battery uses the photoelectric conversion element formed of a thin film of an organic dye sensitized semiconductor corpuscle and the thin film is made to carry the dye expressed by the general formula (1).

---

### CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] An optoelectric transducer using an oxide semiconductor particle by which sensitization was carried out with coloring matter expressed with a general formula (1).

[Formula 1]

(Ar1 and Ar2 show among a formula the aromatic ring or heterocycle which may have a substituent respectively.) XY and Z express a hydrogen atom or a substituent respectively.

[Claim 2] The optoelectric transducer according to claim 1 which is an aromatic ring in which Ar1 and Ar2 may have a substituent respectively.

[Claim 3] An optoelectric transducer given in claims 1 thru/or 2 wherein Ar1 and Ar2 are the benzene rings thru/or naphthalene rings which may have a substituent respectively.

[Claim 4] An optoelectric transducer given in claims 1 thru/or 3 having at least one or more of a carboxyl group a hydroxyl group a sulfonic group a phosphate group an amide group and sulfhydryl groups in intramolecular.

[Claim 5] An optoelectric transducer using an oxide semiconductor by which united among compounds chosen from a group which consists of organic coloring matter which has one or more coloring matter given in claims 1 thru/or 4 other metal complexes and other structures at least and sensitization was carried out with two or more compounds.

[Claim 6] An optoelectric transducer given in claims 1 thru/or 5 in which an oxide semiconductor particle contains a titanium dioxide as an essential ingredient.

[Claim 7] An optoelectric transducer given in claims 1 thru/or 6 which made an oxide semiconductor particle support coloring matter under existence of an inclusion compound.

[Claim 8] An optoelectric transducer given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 7 produced by making a thin film which consists of oxide semiconductor particles support coloring matter.

[Claim 9] A solar cell using an optoelectric transducer of a statement for any 1 paragraph given in claims 1 thru/or 8.

[Claim 10] An oxide semiconductor particle by which sensitization was carried out with coloring matter expressed with a general formula (1).

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which this invention belongs] This invention relates to the optoelectric transducer and solar cell using the

semiconductor particulate by which sensitization was carried out with organic coloring matter and is a general formula (1) in detail. It is related with the solar cell using the optoelectric transducer and it using the oxide semiconductor particle by which sensitization was carried out with the coloring matter expressed.

[0002]

[Description of the Prior Art] The solar cell which uses sunlight as an energy resource replaced with fossil fuel such as petroleum and coal attracts attention. Now development examinations such as efficient-izing is briskly made about the compound semiconductor solar cell using a crystal the silicon solar cell using amorphous silicon or gallium arsenic etc. etc. However since they have high energy and cost which manufacture takes there is a problem that it is difficult to use it general-purpose. The optoelectric transducer using the semiconductor particulate which carried out sensitization with coloring matter or the solar cell using this is also known and the material and production technology which create this are indicated. (B. O'Regan and M. Graetzel Nature 353 737 (1991) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 115 and 6382 (1993) e. t. c. -- this optoelectric transducer being manufactured using comparatively cheap oxide semiconductor such as titanium oxide and The cheap optoelectric transducer of cost may be obtained compared with the solar cell using conventional silicon etc. and attention is attracted. However in order to obtain an element with high conversion efficiency the complex of the ruthenium series was used as sensitizing dye the cost of coloring matter itself is high and the problem remains also in the supply. Although the trial using organic coloring matter as sensitizing dye has also already been performed it is in the actual condition of not resulting in utilization yet -- conversion efficiency is low.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the optoelectric transducer using an organic-coloring-matter sensitization semiconductor development of the high optoelectric transducer of practicality with high conversion efficiency is called for using cheap organic coloring matter.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problems as a result of trying hard wholeheartedly this invention persons do sensitization of the semiconductor particulate using coloring matter expressed with the above-mentioned general formula (1) find out that an optoelectric transducer with high conversion efficiency is obtained by creating an optoelectric transducer and came to complete this

invention. Namely this invention [0005] (1) An optoelectric transducer using an oxide semiconductor particle by which sensitization was carried out with coloring matter expressed with a general formula (1) [0006] [Formula 2]

[0007] (Ar1 and Ar2 show among a formula the aromatic ring or heterocycle which may have a substituent respectively.) XY and Z express a hydrogen atom or a substituent respectively.

(2) The optoelectric transducer given in (1) which is an aromatic ring in which Ar1 and Ar2 may have a substituent respectively (3) (1) thru/or the optoelectric transducer given in (2) being the benzene ring thru/or the naphthalene ring in which Ar1 and Ar2 may have a substituent respectively To intramolecular (4) A carboxyl group a hydroxyl group a sulfonic group a phosphate group an amide group (1) thru/or the optoelectric transducer given in (3) having at least one or more of sulfhydryl groups (5) The inside of the compound chosen from the group which consists of organic coloring matter which has one or more coloring matter (1) thru/or given in (4) other metal complexes and other structures at least The optoelectric transducer using the oxide semiconductor by which united and sensitization was carried out with two or more compounds (6) (1) thru/or the optoelectric transducer given in (5) in which an oxide semiconductor particle contains a titanium dioxide as an essential ingredient (7) An optoelectric transducer given in any 1 paragraph of (1) thru/or (7) acquired by making the thin film which consists of an optoelectric transducer (1) which made the oxide semiconductor particle support coloring matter under existence of an inclusion compound thru/or given in (6) and (8) oxide semiconductor particles support coloring matter It is related without the oxide semiconductor particle by which sensitization was carried out with the solar cell using the optoelectric transducer of a statement for any 1 paragraph (9) (1) or given in (8) and the coloring matter expressed with (10) general formulas (1).

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. The optoelectric transducer of this invention uses the oxide semiconductor by which is coloring matter expressed with a general formula (1) and sensitization was carried out.

[0009]

[Formula 3]

[0010]As the substituents X and Y in a general formula (1) respectively  
 Especially the aliphatic hydrocarbon group which may have a substituent  
 although there is no restriction The amino group which may have a  
 substituent the aromatic hydrocarbon residue which may have a  
 substituent The heterocyclic residue the substitution or the unsubstituted  
 sulfhydryl group which may have a substituent A hydrogen atom a halogen  
 atom an alkoxy group an alkoxy carbonyl group Substitution carbonyl  
 group such as a carboxyl group a carbo amide group and an acyl group A  
 sulfonic group a sulfamoyl group a tosyl group a cyano group an isocyano  
 group A thiocyanato group an isothiocyanato group a nitro group a nitrosyl  
 group a hydroxyl group The aliphatic hydrocarbon group which a phenoxy  
 group a phosphate group a phosphoester group etc. are mentioned and may have  
 a substituent The amino group which may have a substituent the aromatic  
 hydrocarbon residue which may have a substituent the heterocyclic residue  
 which may have a substituent a carboxyl group a hydroxyl group a sulfonic  
 group a phosphate group a sulfhydryl group etc. are preferred and a carboxyl  
 group a hydroxyl group a sulfonic group and a phosphate group are still  
 more preferred. The aliphatic hydrocarbon group which may express the  
 heterocyclic residue which may have the aromatic hydrocarbon residue or  
 the substituent which may have a hydrogen atom an aliphatic hydrocarbon  
 group which may have a substituent and a substituent as the substituent  
 Z and may have a hydrogen atom and a substituent is preferred.

[0011]A straight chain of saturation which may have a substituent as an  
 aliphatic hydrocarbon group and an unsaturation branching and an annular  
 aliphatic hydrocarbon group are mentioned a carbon number is a straight  
 chained alkyl group of saturation in which 1 to 36 may have a  
 substituent desirable still more preferably and that whose carbon number  
 is 1 to 20 is mentioned. Cycloalkyl of the carbon numbers 3 thru/or 8 etc.  
 are mentioned as an annular thing. As a typical example a methyl group an  
 ethyl group n-propyl group an iso-propyl group n-butyl group an iso-butyl  
 group a tert-butyl group an octyl group An octadecyl group an isopropyl  
 group a cyclohexyl group a vinyl group a propenyl group iso [ a pentynyl  
 group a butenyl group a hexenyl group a hexa dienyl group an isopropenyl  
 group and ] -- a xenyl group and cyclo -- a xenyl group a  
 cyclopentadienyl group an ethynyl group a propynyl group and a pentynyl  
 group -- it passes and a KISHINIRU group is mentioned iso [ a KISHINIRU  
 group and ] and a KISHINIRU group etc. are mentioned to cyclo.

[0012]Aromatic hydrocarbon residue means a basis excluding one hydrogen  
 atom from aromatic hydrocarbon For example a basis excluding one hydrogen  
 atom from aromatic hydrocarbons such as

benzenenaphthaleneanthracenephenanthrenepyreneindenean azulene  
 fluoreneand peryleneis mentionedand as these were described aboveall may  
 have a substituent. Usuallyit is the aromatic hydrocarbon residue which  
 has the aromatic rings (condensed ring containing an aromatic ring and  
 an aromatic ring) of the carbon numbers 6 thru/or 16. Heterocyclic  
 residue means a basis excluding one hydrogen atom from a heterocyclic  
 compound. As heterocyclic residuefor examplepyridinepyrazinepyrimidine  
 pyrazolePyrrolidinethiazolidineoxazolidinePirana  
 chromenePyrrolebenzimidazoleimidazolineimidazolidineimidazoleA  
 pyrazoletriazoletriazinediazolemorpholineIndeneindolinea thiophenea  
 franthiazine  
 thiazoleIndorebenzothiazolenaphthothiazoleoxazolbenzooxazolnaphthooxazol  
 India reninbenzo INDO reninpyrazinequinolinequinazolinecarbazoleetc. are  
 mentioned -- each heterocyclic residue -- \*\*\*\* -- it may be  
 hydrogenatedand these may have a substituent again so that it may  
 describe above.

[0013]As a substituent in heterocyclic residue which may have aromatic  
 hydrocarbon residue or a substituent which may have an aliphatic  
 hydrocarbon group which may have a substituentand a substituentAlthough  
 there is no restriction in particularan alkyl groupa n aryl groupa cyano  
 groupa isocyano groupA tiocyanato groupa isotiocyanato groupa nitro  
 groupa nitrosyl groupa acyl groupA halogen atomhydroxyla phosphate  
 groupa phosphoester groupsubstitutionor an unsubstituted sulfhydryl  
 groupSubstitution carbonyl groupssuch as substitution or an  
 unsubstituted amino groupsubstitution or an unsubstituted amide groupa  
 alkoxyl groupa alkoxyalkyl groupa alkoxycarbonyl groupa carboxyl  
 groupa carbo amide groupand an acyl groupa sulfonic groupetc. are  
 mentioned. The meaning same as an alkyl group as the above-mentioned is  
 expressedand these alkyl groups may be further replaced by the above-  
 mentioned substituent (except for an alkyl group). A basis etc. which  
 took a hydrogen atom as an aryl group from an aromatic ring mentioned by  
 a paragraph of aromatic hydrocarbon residue are mentioned. An aryl group  
 may be replaced by the further above-mentioned substituent etc. As an  
 acyl groupa n alkyl carbonyl group of the carbon numbers 1 thru/or 10an  
 arylcarbonyl groupetc. are mentionedand an acetyl groupa propionyl  
 groupetc. are preferably mentioned to an alkyl carbonyl group of the  
 carbon numbers 1 thru/or 4and a concrete target. Atomssuch as  
 chlorinebromineand iodineare mentioned as a halogen atom. As a  
 phosphoester groupa phosphoric acid (carbon numbers 1 thru/or 4) alkyl  
 ester group etc. are mentioned. A sulfhydryl groupa n alkyl sulfhydryl  
 groupetc. are mentioned as substitution or an unsubstituted sulfhydryl

group. An amino group and mono- \*\*\*\* as substitution or an unsubstituted amino group A dialkylamino groupAs for mono- \*\*\*\*\*a aromatic amino group etc. are mentionedas for mono- \*\*\*\*\*as for a diethylamino group and mono- \*\*\*\*\*a dipropylamino group is mentioned\*\*\*\*\* [ mono- ]as for a dimethylamino group and mono- \*\*\*\*\*a diphenylamino group or a benzylamino group is mentioned. It may combine with a core like a durolysine ringand heterocycle may be formed. As substitution or an unsubstituted amide groupan amide groupan alkylamide groupan aromatic amide groupetc. are mentioned. As an alkoxyl groupan alkoxyl group of the carbon numbers 1 thru/or 10etc. are mentionedfor example. As an alkoxyalkyl groupan alkoxy (carbon numbers 1 thru/or 10) alkyl group etc. are mentionedfor example (carbon numbers 1 thru/or 10). As an alkoxycarbonyl groupan alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 1 thru/or 10etc. are mentionedfor example. Acidic groupssuch as a carboxyl groupa sulfonic groupand a phosphate grouplithiumA salt like quarternary ammonium saltsuch as metal salt and tetramethylammoniumsuch as sodiumpotassiummagnesiumand calciumtetrabutylammoniumpyridiniumand imidazoliummay be formed. Coloring matter expressed with a general formula (1) may have a counter ion. As a counter ionalthough limitation in particular is not carried outa common anion may be sufficient as it.

As an example  $\text{F}^- \text{Cl}^- \text{Br}^- \text{I}^- \text{ClO}_4^- \text{BF}_4^- \text{PF}_6^- \text{OH}^- \text{SO}_3^{2-} \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  - toluenesulfonic acidThey are mentioned by anion etc. which have  $\text{COO}^-$  - and  $\text{Br}^- \text{I}^- \text{ClO}_4^- \text{BF}_4^- \text{PF}_6^- \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  - toluenesulfonic acidAn anion etc. which have  $\text{COO}^-$  - are preferred. It may be neutralized by acidic groupssuch as a carboxyl group between not a counter ion but

intramolecularor a molecule. Ar1 and Ar2 in a general formula (1) show an aromatic ring or heterocyclerespectively. As an aromatic ringthe benzene ringa naphthalene ringan anthracene ringa phenanthrene ringThey are mentioned by a pyrene ringa perylene ringan indene ringan azulene ringfluorene ringetc. and as heterocycleA pyridine ringa pyrazine ringa bipyridine ringa piperidine ringa piperazine ringA morpholine ringa phenanthroline ringan indoline ringa thiophene ringa furan ringan oxazole ringa thiazole ringan indole ringa benzothiazole ringa benzo oxazole ringa pyrazine ringa quinoline ringa quinoxaline ringa carbazole ringetc. are mentioned. As Ar1 and Ar2the benzene ring and a naphthalene ring are preferred. Ar1 and Ar2 may be mutually the sameor they may differ.

[0014]Ar1 and Ar2 may have a substituentrespectively. A substituent shown here may be the same as that of a thing quoted by a paragraph of the above-mentioned substituents X and Y. When it may exist and exists [ two or more ]independently same respectively substituent may be sufficient as two or more substituents of Ar1 and Ar2and they may differ. Coloring matter which has the structure of a general formula (1) to intramolecular Anywayat least one or more carboxyl groupsIt is preferred for adsorption combination with an oxide semiconductor to have substitution carbonyl groupssuch as an alkoxycarbonyl groupa carvone amide groupand an acyl grouphydroxyla sulfonic groupand a phosphate group. Coloring matter expressed with a general formula (1) may form metal and complexessuch as nickelZnand Cu.

[0015]As a typical thing of coloring matter expressed with a general formula (1)kino FUTARON is mentionedfor example. This kino FUTARON an aromatic acid anhydride2-methylquinolineetc. NN-dimethyl sulfoxideIt is obtained by making it condense at 150 \*\* - about 200 \*\* using catalystssuch as zinc chloride and p-toluenesulfonic acidamong high boiling point solventssuch as N-methyl pyrrolidonechlorobenzenealt. dichlorobenzenetrichlorobenzeneand sulfolane.

[0016]

[Formula 4]

[0017]Kino FUTARON takes mutually a conjugate structural isomer shown below.

[0018]

[Formula 5]

[0019]The examples of a compound are enumerated below. Both Ar1 and Ar2 express the example of the compound which is the benzene ring to Table 1 as the following general formulas (2). NDM in front shows N and N-dimethylamino groupNDE shows N and N-diethylamino group and NDP shows N and N-diphenylamino grouprespectively.

[0020]

[Formula 6]

[0021]

[Table 1]

[0022]As an example of other coloring matter of thesethe following are mentionedfor example.

[0023]

[Formula 7]

[0024]

[Formula 8]

[0025]Ar1 expresses with the benzene ring the example of the compound whose Ar2 is a naphthalene ring to Table 2 as the following general formulas (3). NDM in front shows N and N-dimethylamino groupNDE shows N and N-diethylamino group and NDP shows N and N-diphenylamino grouprespectively.

[0026]

[Formula 9]

[0027]



[Table 2]

[0028]As an example of other coloring matter of these the following are mentioned for example.

[0029]

[Formula 10]

[0030]With a naphthalene ring Ar1 expresses the example of the compound whose Ar2 is the benzene ring to Table 3 as the following general formulas (4). NDM in front shows N and N-dimethylamino group NDE shows N and N-diethylamino group and NDP shows N and N-diphenylamino group respectively.

[0031]

[Formula 11]

[0032]

[Table 3]

[0033]As an example of other coloring matter of these the following are mentioned for example.

[0034]

[Formula 12]

[0035]Both Ar1 and Ar2 express the example of the compound which is a naphthalene ring to Table 4 as the following general formulas (5). NDM in front shows N and N-dimethylamino group NDE shows N and N-diethylamino group and NDP shows N and N-diphenylamino group respectively.

[0036]

[Formula 13]

[0037]

[Table 4]

[0038]As an example of other coloring matter of these the following are mentioned for example.

[0039]

[Formula 14]

[0040]The following are mentioned as an example of coloring matter other than these general formula (2) - (5).

[0041]

[Formula 15]

[0042]The dye sensitizing optoelectric transducer of this invention manufactures the thin film of an oxide semiconductor on a substrate using an oxide semiconductor particle and subsequently to this thin film makes coloring matter support. Although that in which the surface is conductivity as a substrate which provides the thin film of an oxide semiconductor by this invention is preferred it is easily available in a commercial scene in such a substrate. On the surface of a polymer material with transparency such as the surface of glass, polyethylene terephthalate or polyether sulfone specifically for example Indium. What provided the thin film of metals such as conductive metallic oxides such as tin oxide which doped fluoride and antimony, copper, silver and gold can be used. As the conductivity what is necessary is just usually 1000 ohms or less and especially a thing of 100 ohms or less is preferred. As particles of an oxide semiconductor a metallic oxide is preferred and oxides such as titanium, tin, zinc, tungsten, zirconium, gallium, indium, yttrium, niobium, tantalum and vanadium are mentioned as the example. Oxides such as titanium, tin, zinc, niobium and tungsten are [ among these ] preferred and titanium oxide is [ among these ] the most preferred. These oxide semiconductors can also be used mixing although it is single and can also be used. As mean particle diameter the particle diameter of the particles of an oxide semiconductor is usually 1-500 nm and is 5-100 nm preferably. The particles of this oxide semiconductor can also mix and use the thing of big particle diameter and the thing of small particle diameter. A way an oxide-semiconductor thin film forms an oxide semiconductor particle as a thin film on a substrate directly by spray spraying etc. After applying on a substrate the slurry of the method and semiconductor particulate as for which a substrate deposits a semiconductor particulate film electrically as an electrode it can manufacture by drying, hardening or calcinating. The method of using a slurry etc. are preferred on the performance of an oxide semiconductor electrode. In the case of this method a slurry is obtained by distributing the oxide semiconductor particle condensed the 2nd order so that primary [ an average of ] particle diameter may be set to 1-200 nm into carrier fluid with a conventional method. It is [ anything ] good if a semiconductor particulate may be distributed as carrier fluid which distributes a slurry. It is preferred for organic solvents such as hydrocarbons such as ketones such as alcohols such as water or ethanol, acetone and an acetylacetone or hexane to be used and to mix and use these and to use water at the point of lessening viscosity change of a slurry. Not less than 300 °C of calcination temperature of the substrate which applied the slurry is usually not less than 400 °C preferably and a maximum is below the melting point (softening temperature) of a substrate in general and a maximum is 900 °C and is usually 600 °C or less preferably. Although there is no limitation in particular in firing time less than 4 hours is preferred in general. The thickness of the thin film on a substrate is usually 5-50 micrometers preferably in 1-200 micrometers. Secondary treatment may be performed to an oxide-semiconductor thin film. Namely for example a thin film can be made to be able to dip in solution such as alkoxide of the same metal as a semiconductor a chloride, a nitrification thing and a sulfide the whole substrate directly and the performance of semiconductor membrane can also be raised desiccation or by re-calcinating. As metal alkoxide titanium ethoxide, titanium isopropoxide, titanium t-butoxide, diisobutyl diacetyl tin etc. are mentioned and the alcohol solution is used. As a chloride titanium tetrachloride, tin tetrachloride, zinc chloride etc. are mentioned and the solution is used.

[0043]Next how to make an oxide-semiconductor thin film support coloring matter is explained. If it is in a solution which

dissolved and obtained coloring matter as a method of making the aforementioned coloring matter supporting with a solvent which may dissolve coloring matter or soluble low coloring matter a method of immersing a substrate with which the above-mentioned oxide-semiconductor thin film was provided is mentioned to dispersion liquid obtained by making distribute coloring matter. Concentration in a solution or dispersion liquid is suitably decided with coloring matter. Semiconductor membrane created on a substrate is dipped into the solution. Dipping time is from ordinary temperature to the boiling point of a solvent in general and dipping time is about 48 hours from 1 hour. As an example of a solvent which can be used for dissolving coloring matter methanol ethanol acetonitrile dimethyl sulfoxide dimethyl formamide etc. are mentioned for example. As for dye density of a solution  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  -  $1 \text{M}$  are usually good and it is  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  -  $1 \times 10^{-1} \text{M}$  preferably. Thus an optoelectric transducer of an oxide semiconductor particle thin film which carried out sensitization with coloring matter is obtained. The number of coloring matter to support may be one and it may be mixed in some numbers. When mixing the coloring matter of this invention may be sufficient and other coloring matter and metal complex coloring matter may be mixed. By mixing the coloring matter from which especially an absorption wavelength differs a broad absorption wavelength can be used and a solar cell with high conversion efficiency is obtained. Although there is no restriction in particular as an example of a metal complex to mix J. Am. Chem. Soc. 115a ruthenium complex and phthalocyanine that are shown in 6382 (1993) or JP2000-26487A Porphyrin etc. are preferred and coloring matters such as methine system coloring matters such as phthalocyanine of non-metal porphyrin and cyanine merocyanine oxo Nord and a triphenylmethane series a xanthene series azo the Anthraquinone system is mentioned as organic coloring matter which carries out mixed use. Methine system coloring matters such as a ruthenium complex and merocyanine is mentioned preferably. Although a ratio of coloring matter to mix does not have limitation in particular and it is optimized from each coloring matter it is preferred that beyond a 10% mol grade generally uses it about one coloring matter from mixing of equimolars. It may be the same as that of a case where concentration of the coloring matter sum total in a solution accepts one kind of mixed color matter when adsorbing coloring matter at an oxide semiconductor particle thin film using a mixture solution or a dispersed solution and it supports.

[0044] When supporting coloring matter to a thin film of an oxide semiconductor particle in order to prevent a meeting of coloring matter it is effective under coexistence of an inclusion compound to support coloring matter. Although steroid system compounds such as cholic acid crown ether cyclodextrin calyx allene polyethylene oxide etc. are mentioned as an inclusion compound here desirable things are cholic acid polyethylene oxide etc. After making coloring matter support the semiconductor electrode surface may be processed with amine compounds such as 4-*t*-butylpyridine. A way a method of processing dips a substrate with which a semiconductor particulate film which supported coloring matter was provided in an ethanol solution of amine etc. are taken. A solar cell of this invention comprises a photoelectric conversion element electrode a counter electrode a redox electrolyte or a hole transporting material which made the above-mentioned oxide-semiconductor thin film support coloring matter. Redox electrolytes may be a solution in which a redox couple was dissolved into a solvent a gel electrolyte impregnated with a polymer matrix and a solid electrolyte like fused salt. A thing using discotic liquid crystal phases such as conductive polymers such as an amine derivative polyacetylene poly aniline and a polythiophene and polyphenylene as a hole transporting material etc. are mentioned. As a counter electrode to be used it has conductivity and what acts a reduction reaction of a redox electrolyte catalytically is preferred. For example platinum carbon rhodium a ruthenium etc. are vapor-deposited to glass or a high polymer film or what applied a conductive particle can use for it. A halogen oxidation reduction system electrolyte which consists of a halogenated compound and a halogen molecule which use halogen ion as a counter ion as a redox electrolyte used for a solar cell of this invention. Although organic acid-ized reduction system electrolytes such as metal redox system electrolytes such as metal complexes such as a ferrocyanic acid salt-ferricyanic acid salt and ferrocene ferricinium ion alkyl thiol alkyl disulfide viologen coloring matter and hydroquinone quinone etc. can be raised a halogen oxidation reduction system electrolyte

is preferred. As a halogen molecule in a halogen oxidation reduction system electrolyte which consists of a halogenated compound-halogen molecule molecular iodine bromine molecules etc. are raised for example and molecular iodine is preferred. As a halogenated compound which uses halogen ion as a counter ion for example although organic quaternary ammonium salt of halogens such as halogenation metal salts such as  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CsI}$  and  $\text{CaI}_2$  or tetra alkyl ammonium iodide imidazolium iodide and pyridinium iodide etc. are raised a salts compound which uses iodine ion as a counter ion is preferred. As a salts compound which uses iodine ion as a counter ion lithium iodide iodination NARIUM iodination trimethyl ammonium salt etc. are raised for example.

[0045] When a redox electrolyte comprises a form of a solution containing an inertness thing is electrochemically used for the solvent. For example acetonitrile propylene carbonate ethylene carbonate 3-methoxy propionitrile methoxy acetonitrile ethylene glycol propylene glycol diethylene glycol triethylene glycol gamma-butyrolactone dimethoxy ethane diethyl carbonate diethylether diethyl carbonate dimethyl carbonate 1,2-dimethoxy ethane dimethyl formamide dimethyl sulfoxide 1,3-dioxolane methyl formate 2-methyl tetrahydrofuran 3-methoxy OKISAJI lysine 2-one They are mentioned by sulfolane tetrahydrofuran water etc. and also in these In particular acetonitrile propylene carbonate ethylene carbonate 3-methoxy propionitrile methoxy acetonitrile ethylene glycol and 3-methoxy OKISAJI lysine 2-one etc. are preferred. These may be independent or may be combined two or more sorts and may be used. In the case of a gel electrolyte what uses polyacrylate polymethacrylate resin etc. is mentioned as a matrix. Concentration of a redox electrolyte is usually about 0.1 to 90 % of the weight preferably at 0.01 to 99 % of the weight.

[0046] A solar cell of this invention arranges a counter electrode so that it may be inserted into an electrode of an optoelectric transducer which supported coloring matter to an oxide-semiconductor thin film on a substrate. It is obtained by being filled up with a solution which contained a redox electrolyte between them.

[0047]

[Example] Although this invention is explained still more concretely based on an example below this invention is not limited to these examples. Among an example unless a part in particular specifies % expresses weight % for a weight section again respectively.

[0048] 1.4 copies of synthetic example 1 quinaldines and 1.9 copies of trimellitic anhydride are dissolved in 20 copies of trichlorobenzenes and 0.1 copy of zinc chloride is added here. After stirring at 190 °C for 24 hours the solid which added 40 copies of methanol and deposited was filtered and it swabbed in methanol and dried and 2.8 copies were obtained for the compound 1. Structure was checked by various spectra etc.  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF): 459 nm [0049] 2.2 copies of pyromellitic anhydrides and 1.7 copies of 3-hydroxy-2-methylquinoline are added to 30 copies of synthetic example 2 sulfolanes After heating at 180 °C and carrying out heating stirring at 200 °C for 1 hour the solid which added 40 copies of methanol and deposited was filtered and it swabbed in methanol and dried and 3.4 copies of compounds 37 were obtained. Structure was checked by various spectra etc.  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF): 445 nm [0050] 1.7 copies of synthetic example 3 3-hydroxy-2-methylquinoline and 1.9 copies of trimellitic anhydride are dissolved in 20 copies of trichlorobenzenes and 0.1 copy of zinc chloride is added here. After stirring at 190 °C for 24 hours the solid which added 40 copies of methanol and deposited was filtered and it swabbed in methanol and dried and 2.8 copies were obtained for the compound 40. Structure was checked by various spectra etc.  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF): 416 nm [0051] The coloring matter expressed with an example general formula (1) was dissolved in EtOH so that it might be set to  $3 \times 10^{-4}$  M. A porous substrate (semiconductor thin film electrode which sintered porous titanium oxide on the transparent conductive glass electrode) is immersed from 3 hours at a room temperature into this solution overnight made the coloring matter of general formula (1) structure support it was made to wash and dry with a solvent and the optoelectric transducer of the semiconductor membrane which carried out dye sensitizing was obtained. In Examples 46 and 9 and the comparative example 20. 2M titanium tetrachloride aqueous solution is dropped at the titanium oxide membrane part of

a semiconductor thin film electrode and it rinses after 24-hour settlement at a room temperature. The coloring matter of general formula (1) structure was again supported with 450 degrees in a similar manner using the titanium tetrachloride processing semiconductor thin film electrode obtained by calcinating for 30 minutes. Furthermore, about Example 3 at the time of support of coloring matter, cholic acid was added as an inclusion compound so that it might be set to  $3 \times 10^{-2} M$ . The previous coloring matter solution was prepared, it supported to semiconductor membrane and cholic-acid-treatment dye sensitizing semiconductor membrane was obtained. The solution which fixes the electrically conductive glass by which weld slag was carried out with platinum in the surface so that it might insert with this and contains an electrolyte in the opening was poured in. The solution containing an electrolyte -- A and B -- two kinds were prepared. What was dissolved so that the electrolysis solution of A might become 0.1M/0.1M/0.6M/1M at 3-methoxy propionitrile respectively about an iodine / lithium iodide / and 2-dimethyl-3-n-propyl imidazolium iodide / t-butylpyridine. In the solution of 6 to 4 of ethylene carbonate and acetonitrile it dissolved and the electrolysis solution of B prepared iodine / tetra-n-propyl ammonium eye ODAIDO so that it might become 0.02M/0.5M. The size of the cell to measure made the execution effect portion 0.25-cm<sup>2</sup>. The light source was made into 100 mW/cm<sup>2</sup> through AM1.5 filter using 500W xenon lamp. A short-circuit current, release voltage and conversion efficiency were measured using POTENSHIO galvanostat.

[0052]

[Formula 16]

[0053]

[Table 5]

[0054]

[Effect of the Invention] In the dye sensitizing optoelectric transducer of this invention, the solar cell with high conversion efficiency was able to be provided by using the coloring matter of a general formula (1).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-334729  
(P2002-334729A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-57108 (P2002-57108)

(22) 出願日 平成14年3月4日 (2002. 3. 4)

(31) 優先権主張番号 特願2001-66891 (P2001-66891)

(32) 優先日 平成13年3月9日 (2001. 3. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 池田 征明

東京都北区志茂3-43-19 日本化薬株式会社色材研究所内

(72) 発明者 紫垣 晃一郎

東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社機能材研究所内

(72) 発明者 井上 照久

東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社機能材研究所内

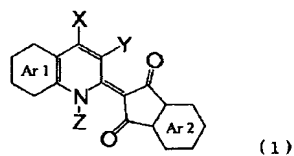
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 一般式(1)色素を用いた、安価で変換効率の良い光電変換素子及び太陽電池の開発。

【化1】



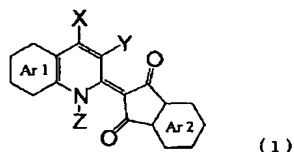
(式中、Ar 1 および Ar 2 は、それぞれ置換基を有しても良い芳香環または複素環を示す。また X、Y、Z はそれぞれ水素原子または置換基を表す。)

【解決手段】 一般式(1)色素を担持せしめた有機色素増感半導体微粒子薄膜の光電変換素子を用いた太陽電池を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される色素により増感された酸化半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。

## 【化1】



(式中、Ar1およびAr2は、それぞれ置換基を有しても良い芳香環または複素環を示す。またX、Y、Zはそれぞれ水素原子または置換基を表す。)

【請求項2】Ar1およびAr2がそれぞれ置換基を有してもよい芳香環である請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】Ar1およびAr2がそれぞれ置換基を有してもよいベンゼン環ないしナフタレン環であることを特徴とする請求項1ないし2記載の光電変換素子。

【請求項4】分子内にカルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基、アミド基、メルカプト基のうち少なくとも1つ以上有することを特徴とする請求項1ないし3記載の光電変換素子。

【請求項5】少なくとも請求項1ないし4記載の色素1つ以上と他の金属錯体および他の構造を有する有機色素によりなる群から選ばれた化合物のうち、あわせて2つ以上の化合物により増感された酸化半導体を用いることを特徴とする光電変換素子。

【請求項6】酸化半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する請求項1ないし5記載の光電変換素子。

【請求項7】酸化半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた請求項1ないし6記載の光電変換素子。

【請求項8】酸化半導体微粒子からなる薄膜に色素を担持させて得られる請求項1ないし7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項9】請求項1ないし8記載のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いる事を特徴とする太陽電池。

【請求項10】一般式(1)で表される色素により増感された酸化半導体微粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明は、有機色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池に関し、詳しくは一般式(1)で表される色素によって増感された酸化半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石油、石炭等の化石燃料に代わるエネル

ギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶またはアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について盛んに高効率化など、開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。また色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている。(B. O' Regan and M. Graetzel Nature, 353, 737 (1991), M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. R. Odicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993) e. t. c.) この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子が得られる可能性があり注目を集めている。しかし変換効率の高い素子を得るために増感色素としてルテニウム系の錯体を使用されており、色素自体のコストが高く、またその供給にも問題が残っている。また増感色素として有機色素を用いる試みも既に行われているが、変換効率が低いなどまだ実用化には至らない現状にある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】有機色素増感半導体を用いた光電変換素子において、安価な有機色素を用い、変換効率の高い実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

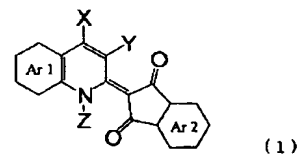
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意努力した結果、上記一般式(1)で表される色素を用いて半導体微粒子を増感し、光電変換素子を作成する事により変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は

【0005】(1)一般式(1)で表される色素により増感された酸化半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子、

## 【0006】

## 【化2】



【0007】(式中、Ar1およびAr2は、それぞれ置換基を有しても良い芳香環または複素環を示す。またX、Y、Zはそれぞれ水素原子または置換基を表す。)

(2) Ar1およびAr2がそれぞれ置換基を有してもよい芳香環である(1)記載の光電変換素子、(3) Ar1お

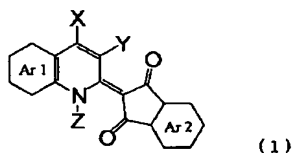
よびAr 2がそれぞれ置換基を有してもよいベンゼン環ないしナフタレン環であることを特徴とする(1)ないし(2)記載の光電変換素子、(4)分子内にカルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基、アミド基、メルカプト基のうち少なくとも1つ以上有することを特徴とする(1)ないし(3)記載の光電変換素子、(5)少なくとも(1)ないし(4)記載の色素1つ以上と他の金属錯体および他の構造を有する有機色素によりなる群から選ばれた化合物のうち、あわせて2つ以上の化合物により増感された酸化物半導体を用いることを特徴とする光電変換素子、(6)酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する(1)ないし(5)記載の光電変換素子、(7)酸化物半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた(1)ないし(6)記載の光電変換素子、(8)酸化物半導体微粒子からなる薄膜に色素を担持させて得られる(1)ないし(7)のいずれか1項に記載の光電変換素子、(9)(1)ないし(8)記載のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いる事を特徴とする太陽電池、(10)一般式(1)で表される色素により増感された酸化物半導体微粒子、に関する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の光電変換素子は一般式(1)で表される色素によって増感された酸化物半導体を用いる。

#### 【0009】

#### 【化3】



【0010】一般式(1)における置換基XおよびYとしてはそれぞれ、特に制限はないが置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換もしくは非置換メルカプト基、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルボアミド基、アシル基等の置換カルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、トシル基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシル基、水酸基、フェノキシ基、リン酸基、リン酸エステル基等が挙げられ、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、カルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基、メルカプト基等が好ましく、カルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基がさらに好ましい。また、置換基Zとして

は、水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基または置換基を有してもよい複素環残基を表し、水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0011】脂肪族炭化水素基としては置換基を有してもよい飽和及び不飽和の直鎖、分岐及び環状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、炭素数は1から36が好ましく、さらに好ましくは置換基を有してもよい飽和の直鎖アルキル基で、炭素数は1から20であるものが挙げられる。環状のものとして例えば炭素数3乃至8のシクロアルキルなどが挙げられる。代表的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、ter-ブチル基、オクチル基、オクタデシル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、ペンチニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、イソプロペニル基、イソヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、エチニル基、プロピニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、イソヘキシニル基、シクロヘキシニル基等が挙げられる。

【0012】芳香族炭化水素残基とは芳香族炭化水素から水素原子を1つ除いた基を意味し、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン、ペリレン等の芳香族炭化水素から水素原子1つを除いた基が挙げられ、これらは前記したようにいずれも置換基を有してもよい。通常炭素数6ないし16の芳香環（芳香環及び芳香環を含む縮合環等）を有する芳香族炭化水素残基である。複素環残基とは複素環化合物から水素原子を1つ除いた基を意味する。複素環残基としては例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラツリジン、チアゾリジン、オキサゾリジン、ピラン、クロメン、ピロール、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、モルホリン、インデン、インドリン、チオフェン、フラン、チアジン、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、ピラジン、キノリン、キナゾリン、カルバゾール等が挙げられ、それぞれの複素環残基は増環や水素化されていても良くまた、これらは前記するように置換基を有してもよい。

【0013】置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基または置換基を有してもよい複素環残基における置換基としては、特に制限はないが、アルキル基、アリール基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシル基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ



基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコシカルボニル基、カルボキシル基、カルボアミド基、アシル基等の置換カルボニル基、スルホ基等が挙げられる。アルキル基としては前述と同様の意味をあらわし、これらのアルキル基は上記の置換基（アルキル基を除く）で更に置換されていてもよい。アリール基としては、芳香族炭化水素残基の項で挙げられる芳香環から水素原子をとった基等が挙げられる。アリール基は更に上記の置換基などで置換されていてもよい。アシル基としては例えば炭素数1乃至10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1乃至4のアルキルカルボニル基、具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。リン酸エステル基としてはリン酸（炭素数1乃至4）アルキルエステル基などが挙げられる。置換もしくは非置換メルカプト基としてはメルカプト基、アルキルメルカプト基などが挙げられる。置換もしくは非置換アミノ基としてはアミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジ芳香族アミノ基などが挙げられ、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基、モノまたはジフェニルアミノ基、またはベンジルアミノ基等が挙げられる。またジエチルピロリジン環のように核と結合し複素環を形成しても良い。置換もしくは非置換のアミド基としてはアミド基、アルキルアミド基、芳香族アミド基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコキシ基などが挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば（炭素数1乃至10）アルコキシ（炭素数1乃至10）アルキル基などが挙げられる。アルコシカルボニル基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコシカルボニル基などが挙げられる。また、カルボキシル基、スルホ基およびリン酸基等の酸性基はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属塩やテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの4級アンモニウム塩のような塩を形成していても良い。また、一般式(1)で表される色素は、対イオンを有していてもよい。対イオンとしては、特に限定はされないが、一般的なアニオンで良い。具体例としては、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $OH^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸、 $COO^-$ を有するアニオン等が挙げられ、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸、 $COO^-$ を有するアニオン等が好ましい。また対イオンではなく分子内また

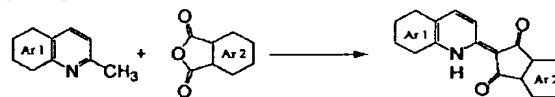
は分子間のカルボキシル基などの酸性基により中和されていても良い。一般式(1)におけるAr1およびAr2はそれぞれ芳香環または複素環を示す。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピレン環、ペリレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環等が挙げられ、複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピビリジン環、ビペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、フェナントロリン環、インドリン環、チオフェン環、フラン環、オキサゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピラジン環、キノリン環、キノキサリン環、カルバゾール環等が挙げられる。Ar1およびAr2としては、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。また、Ar1およびAr2は互いに同一あるいは異なっても良い。

【0014】またAr1およびAr2はそれぞれ置換基を有していても良い。ここで示す置換基は前述の置換基X、Yの項で挙げたものと同様でよい。さらに、Ar1およびAr2の置換基は複数存在してもよく、複数存在するときはそれぞれ独立に同一の置換基でもよく、異なっても良い。いずれにせよ、一般式(1)の構造を有する色素が分子内に少なくとも一つ以上のカルボキシル基、アルコシカルボニル基、カルボンアミド基、アシル基等の置換カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基を有することが酸化半導体との吸着結合にとって好ましい。さらに、一般式(1)で表される色素はNi、Zn、Cu等の金属と錯体を形成しても良い。

【0015】一般式(1)で表される色素の代表的なものとして、例えばキノフタロンが挙げられる。このキノフタロンは芳香族酸無水物と、2-メチルキノリンなどをN、N-ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、スルフォラン等の高沸点溶媒中、塩化亜鉛、p-トルエンスルホン酸等の触媒を用い150℃～200℃程度で縮合させることにより得られる。

【0016】

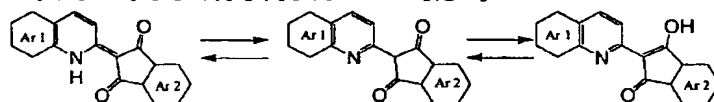
【化4】



【0017】また、キノフタロンは以下に示す共役構造異性体を相互にとる。

【0018】

【化5】



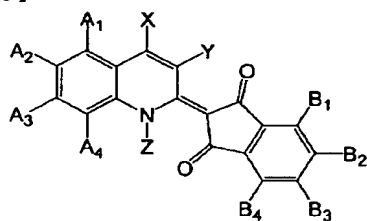
【0019】以下に化合物例を列举する。Ar1、Ar2が両

方ベンゼン環である化合物の例を以下の一般式(2)とし

て表1に表す。表中NDMはN,N-ジメチルアミノ基を示し、  
NDEはN,N-ジエチルアミノ基、NDPIはN,N-ジフェニルアミ  
ノ基をそれぞれ示す。

【0020】

【化6】



(2)

化合物	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	X	Y	Z
1	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
2	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	CH3
3	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	H	H
4	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	H	H
5	H	H	H	H	H	SO2NH2	H	H	H	H	H
6	H	H	H	H	H	COONa	H	H	H	H	H
7	H	H	H	NH2	H	COOH	H	H	H	H	H
8	H	CH3	H	H	H	H	H	H	H	H	H
9	H	H	H	H	H	COOH	H	H	CH3	H	H
10	H	H	H	H	H	COOH	H	H	CF3	H	H
11	H	OCH2CH3	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
12	H	F	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
13	H	H	H	OCH3	H	COOH	H	H	H	H	H
14	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H

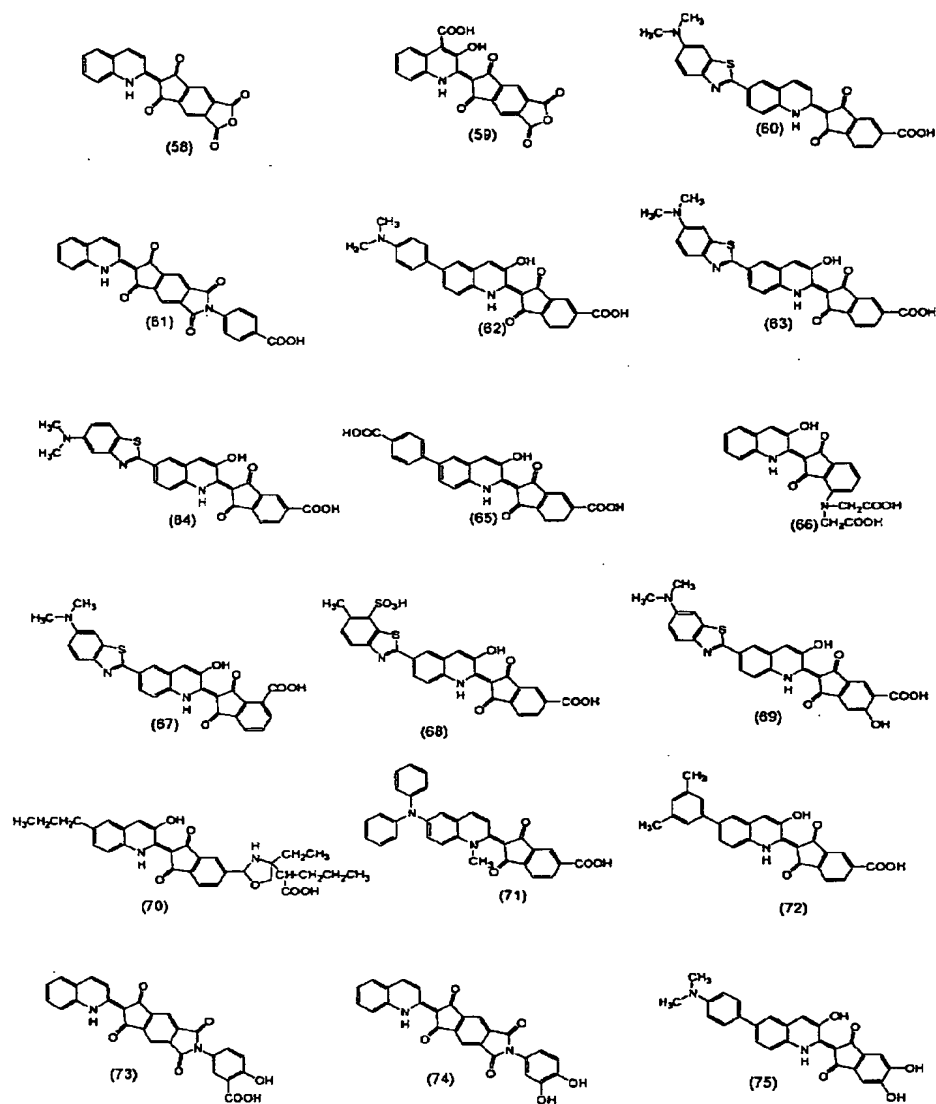
【0021】

【表1】

15	H	H	H	H	H	H	H	OH	COOH	H
16	CH3	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
17	H	CH3	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
18	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
19	H	CH3	H	H	H	COOH	OH	H	OH	H
20	H	OCH3	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
21	H	NDM	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
22	H	NDE	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
23	H	NDP	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
24	H	NDM	H	H	H	COOH	H	H	CH3	OH
25	H	NDM	H	H	H	COOH	OH	H	H	OH
26	H	NDM	H	H	OH	OH	H	H	OH	H
27	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H
28	H	H	H	H	OH	H	OH	H	H	H
29	H	H	H	H	OH	H	H	OH	H	H
30	COOH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
31	COOH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
32	H	COOH	H	H	H	H	H	H	OH	H
33	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	OH	H
34	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	OH	H
35	H	Cl	H	Cl	H	COOH	H	H	OH	H
36	H	OCH3	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
37	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	OH	H
38	H	H	H	H	H	COOH	H	Br	OH	H
39	H	I	H	H	H	COOH	COOH	H	OH	H
40	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
41	H	CH3	H	CH3	H	COOH	H	H	OH	H
42	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	OH	H
43	H	H	H	H	OH	COOH	H	H	OH	H
44	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	OH	H
45	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H
46	H	i-Propyl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
47	H	i-Propyl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
48	H	n-Butyl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
49	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	Br	OH
50	H	C6H5-COOH	H	H	H	H	H	H	OH	H
51	H	C6H5-COOH	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
52	H	COOH	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H
53	H	H	H	H	H	COOH	H	H	COOH	OH
54	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
55	H	H	H	COCH3	H	COOH	H	H	OH	H
56	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	CH3
57	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	C2H5

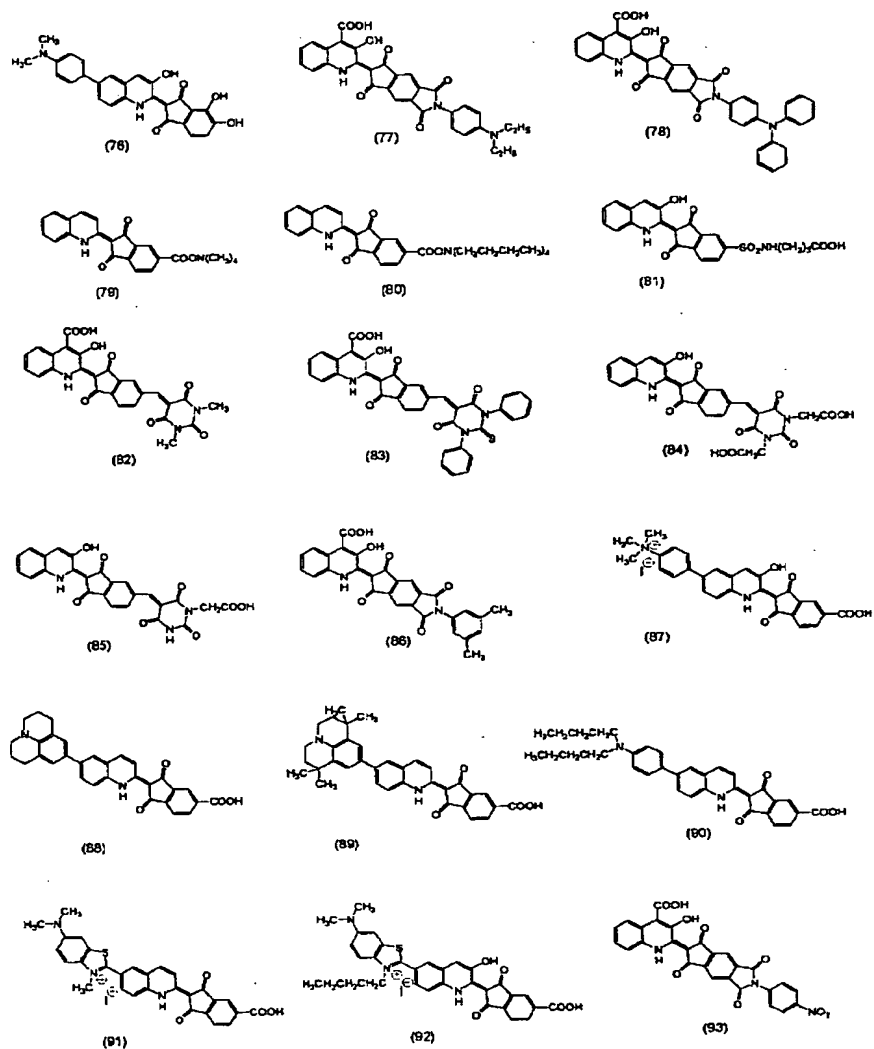
【0022】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0023】  
【化7】



【0024】

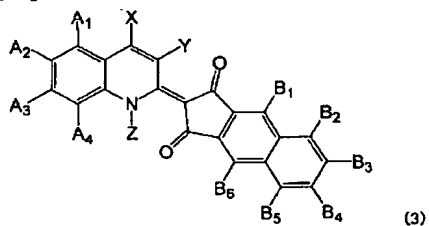
【化8】



【0025】Ar1がベンゼン環で、Ar2がナフタレン環である化合物の例は以下の一般式(3)として表2に表す。表中NDMはN,N-ジメチルアミノ基を示し、NDEはN,N-ジエチルアミノ基、NDPIはN,N-ジフェニルアミノ基をそれぞれ示す。

【0026】

【化9】



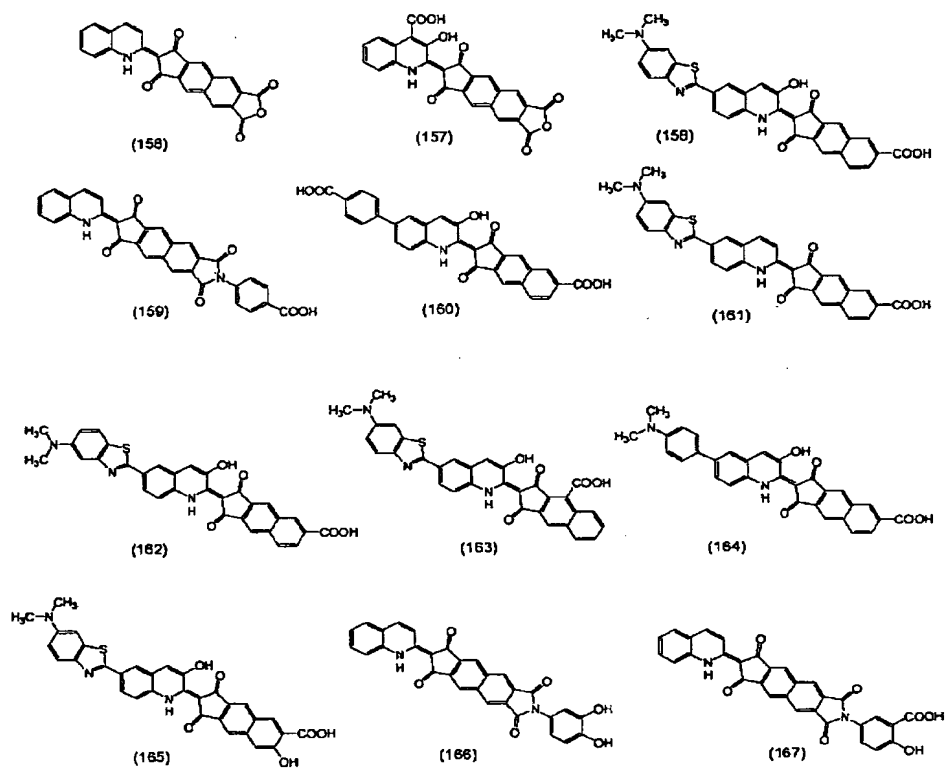
【0027】

【表2】

化合物	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6	X	Y	Z
94	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
95	H	H	H	H	H	H	COONa	H	H	H	H	H	H
96	H	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H	H	H
97	H	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	H	H	H
98	H	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	H	H	H
99	H	NH2	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
100	H	CH3	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
101	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	CH3	H	H
102	H	OC(=O)CH3	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
113	H	F	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
114	H	H	H	OC(=O)H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
115	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H
116	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	COOH	OH	H
117	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H	H
118	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H
119	H	H	H	H	H	OH	COOH	H	H	H	H	OH	H
120	H	H	H	H	OH	COOH	H	H	H	H	H	OH	H
121	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	H	H	OH	H
122	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	H	OH	H
123	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	OH	H
124	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
125	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
126	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	OH	H
127	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	H	OH	H
128	CH3	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
129	OC(=O)H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
130	Cl	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
131	H	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
132	H	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
133	H	H	H	Cl	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
134	Cl	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
135	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
136	H	NDM	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
137	H	NDE	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
138	H	NDP	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
139	H	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	H	H	OH	H
140	H	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	H	H	OH	H
141	H	H	H	H	H	H	CN	COOH	H	H	H	OH	H
142	H	C6H5COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
143	H	C6H5COOH	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
144	H	C6H5COOH	H	H	H	H	NDM	H	H	H	H	OH	H
145	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	H	OH	H
146	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H	OH	H
147	H	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	OH	H
148	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	OH	H
149	H	H	H	H	H	Br	H	H	Br	H	H	OH	H
150	H	H	H	H	H	Cl	H	H	Cl	H	H	OH	H
151	H	NH2	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
152	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H	OH	H
153	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H	OH	H
154	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH3
155	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH2CH3

【0028】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0029】  
【化10】



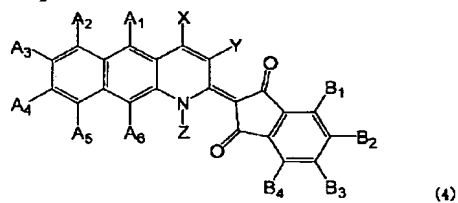
【0030】Ar1がナフタレン環で、Ar2がベンゼン環である化合物の例は以下の一般式(4)として表3に表す。表中NDMIはN,N-ジメチルアミノ基を示し、NDEIはN,N-ジエチルアミノ基、NDPIはN,N-ジフェニルアミノ基をそれぞれ示す。

【0032】

【表3】

【0031】

【化11】

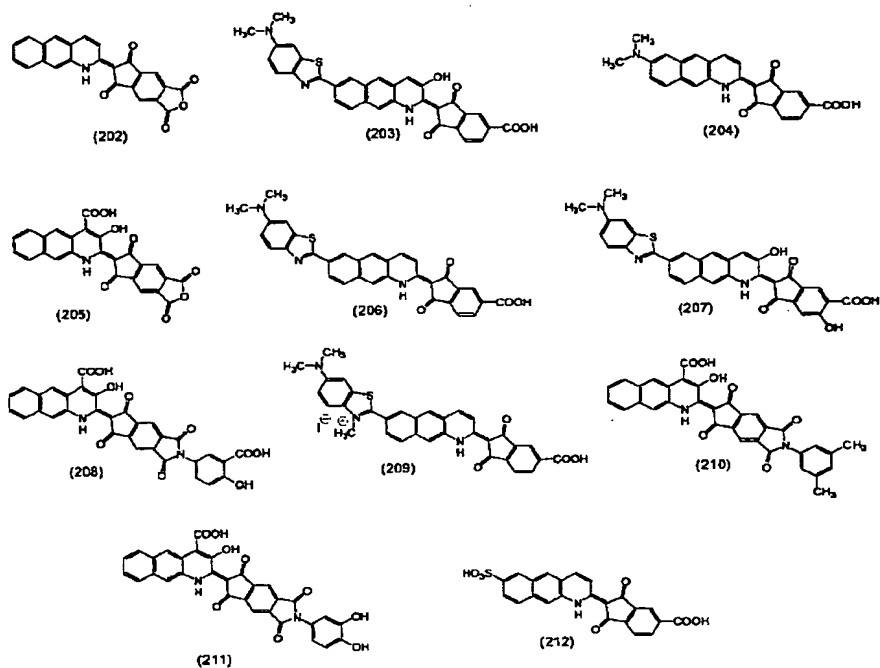


化合物 A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	X	Y	Z
168	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
169	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
170	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	OH	H
171	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
172	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	OH	H
173	CH3	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
174	CH3	CH3	CH3	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
175	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	COOH	H	H	H	OH	H
176	OCH3	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
177	H	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	OH	H
178	H	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	OH	H
179	H	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
180	H	H	H	Cl	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
181	Cl	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
182	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
183	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Br	OH	H
184	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Cl	OH	H
185	H	H	H	H	H	H	COOH	H	OH	H	OH	H
186	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
187	H	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	H	OH	H
188	H	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	H	OH	H
189	H	H	H	H	H	COOH	CN	H	H	H	OH	H
190	H	H	NDM	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
191	H	H	NDM	H	H	H	COOH	COOH	H	H	OH	H
192	H	H	NDE	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
193	H	H	NDP	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
194	H	H	NDM	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
195	H	H	C6H5COOH	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
196	H	H	C6H5COOH	H	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
197	H	COOH	COOH	COOH	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
198	H	COOH	COOH	H	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
199	H	H	COOH	COOH	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
200	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	CH3
201	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	C2H5

【0033】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0034】  
【化12】

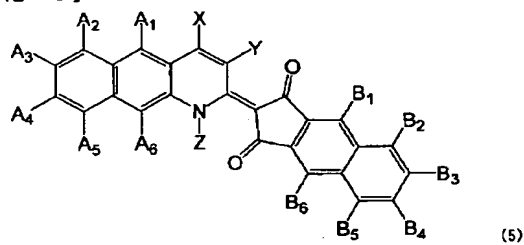




【0035】 Ar1, Ar2が両方ナフタレン環である化合物の例は以下の一般式(5)として表4に表す。表中NDMはN, N-ジメチルアミノ基を示し、NDEはN, N-ジエチルアミノ基、NDPIはN, N-ジフェニルアミノ基をそれぞれ示す。

【0036】

【化13】



【0037】

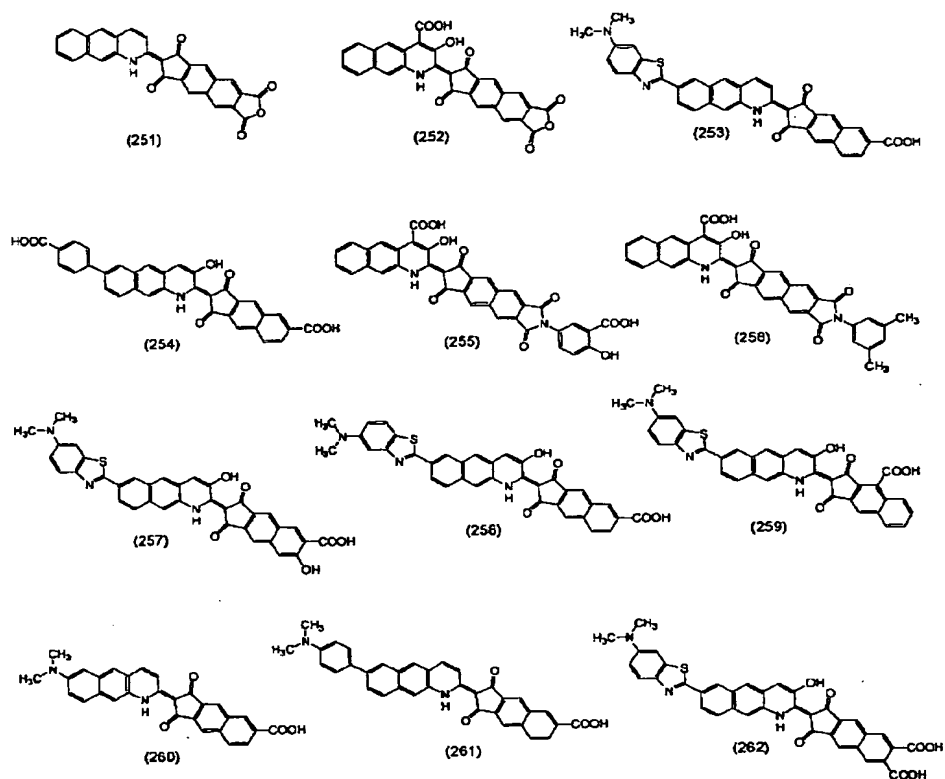
【表4】

化合物 A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6	X	Y	Z
213	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
214	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
215	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
216	H	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	OH
217	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	H	OH	H
218	CH3	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
219	CH3	CH3	CH3	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
220	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
221	OCH3	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
222	H	H	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	H	OH	H
223	H	H	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	H	OH	H
224	H	H	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
225	H	H	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
226	Cl	Cl	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
227	H	H	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	H	H	OH	H
228	H	H	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	H	H	OH	H
229	H	H	H	H	H	H	CN	COOH	H	H	H	H	OH	H
230	H	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
231	H	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
232	H	H	NDE	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
233	H	H	NDP	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
234	H	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
235	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH3
236	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	C2H5
237	H	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
238	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	OH	H	H	OH	H
239	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H	OH	H
240	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	Br	H	H	OH	H
241	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Br	H	OH	H
242	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	Cl	H	H	OH	H
243	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Cl	H	OH	H
244	H	H	H	H	H	H	Br	COOH	H	H	H	H	OH	H
245	H	H	H	H	H	H	Br	COOH	H	H	H	H	OH	H
246	H	H	H	H	H	Cl	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
247	H	H	H	H	H	Cl	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
248	H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	OH	H
249	H	H	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H	OH	H
250	H	H	NDM	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H	OH	H

【0038】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0039】

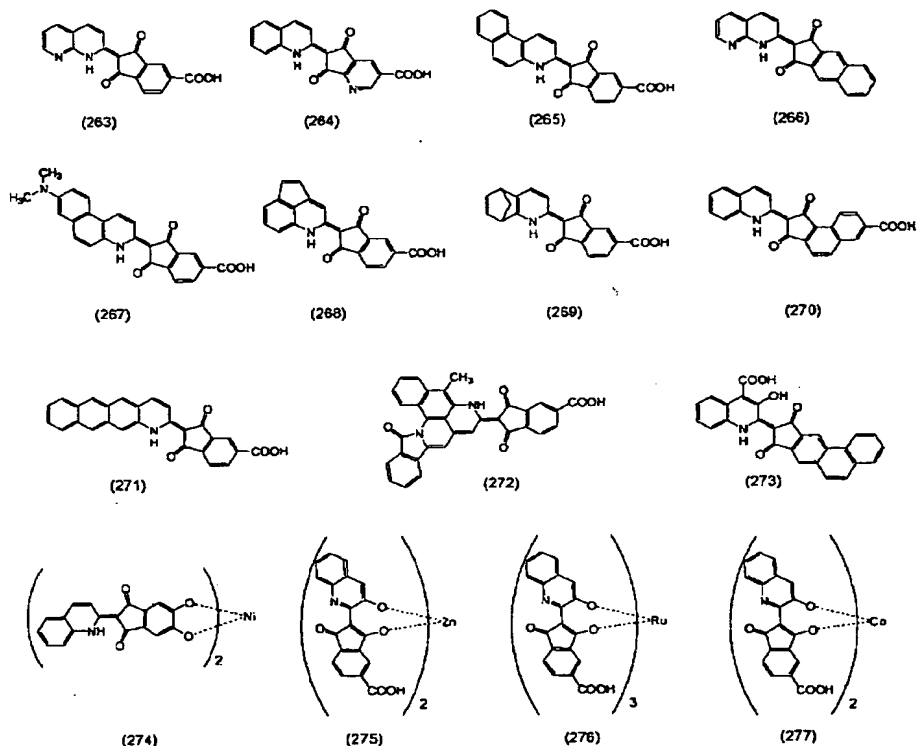
【化14】



【0040】また、これら一般式(2)～(5)以外の色素の例として、以下のものが挙げられる。

【0041】

【化15】



【0042】本発明の色素増感光電変換素子は例えば酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体の薄膜を製造し、次いでこの薄膜に色素を担持させたものであ

る。本発明で酸化物半導体の薄膜を設ける基板としてはその表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場にて容易に入手可能である。具体的には、例

えば、ガラスの表面又はポリエチレンテレフタレート若しくはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料の表面にインジウム、フッ素、アンチモンをドーブした酸化スズなどの導電性金属酸化物や銅、銀、金等の金属の薄膜を設けたものを用いることが出来る。その導電性としては通常 $1000\Omega$ 以下であれば良く、特に $100\Omega$ 以下のものが好ましい。また、酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ、タングステン等の酸化物が好ましく、これらのうち酸化チタンが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合して使用することも出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は平均粒径として、通常 $1\sim500\text{nm}$ で、好ましくは $5\sim100\text{nm}$ である。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合して使用することも可能である。酸化物半導体薄膜は酸化物半導体微粒子をスプレイ噴霧などで直接基板上に薄膜として形成する方法、基板を電極として電気的に半導体微粒子薄膜を析出させる方法、半導体微粒子のスラリーを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成することによって製造することが出来る。酸化物半導体電極の性能上、スラリーを用いる方法等が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が $1\sim200\text{nm}$ になるように分散させることにより得られる。スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良く、水あるいはエタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトンもしくはヘキサンの炭化水素等の有機溶媒が用いられ、これらは混合して用いても良く、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。スラリーを塗布した基板の焼成温度は通常 $300^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $400^\circ\text{C}$ 以上で、かつ上限はおおむね基材の融点(軟化点)以下であり、通常上限は $900^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $600^\circ\text{C}$ 以下である。また焼成時間には特に限定はないがおおむね4時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常 $1\sim200\mu\text{m}$ で好ましくは $5\sim50\mu\text{m}$ である。酸化物半導体薄膜に2次処理を施してもよい。すなわち例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタン $t$ -ブトキサイド、 $n$ -ジブチル-ジアセチルスズ等が挙げられ、そのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、そ

の水溶液が用いられる。

【0043】次に酸化物半導体薄膜に色素を担持させる方法について説明する。前記の色素を担持させる方法としては、色素を溶解しうる溶媒にて色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い色素にあつては色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は色素によって適宜決める。その溶液中に基板上に作成した半導体薄膜を浸す。浸漬時間はおおむね常温から溶媒の沸点までであり、また浸漬時間は1時間から48時間程度である。色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。溶液の色素濃度は通常 $1\times 10^{-6}\text{M}\sim 1\text{M}$ が良く、好ましくは $1\times 10^{-5}\text{M}\sim 1\times 10^{-1}\text{M}$ である。この様にして色素で増感した酸化物半導体微粒子薄膜の光電変換素子が得られる。担持する色素は1種類でも良いし、数種類混合しても良い。混合する場合は本発明の色素同士でも良いし、他の色素や金属錯体色素を混合しても良い。特に吸収波長の異なる色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を用いることが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。混合する金属錯体の例としては特に制限は無いが J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993) や特開2000-26487 に示されているルテニウム錯体やフタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系などのメチン系色素や、キサンテン系、アゾ系、アンスラキノン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン等のメチン系色素が挙げられる。混合する色素の比率は特に限定は無く、それぞれの色素より最適化されるが、一般的に等モル同士の混合から、1つの色素につき、10%モル程度以上使用するのが好ましい。混合色素を混合溶解もしくは分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子薄膜に色素を吸着する場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様でよい。

【0044】酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが効果的である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものはコール酸、ポリエチレンオキサイド等である。また色素を担持させた後、4- $t$ -ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体電極表面を処理しても良い。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。本発明の太陽電池は上記酸化物半導体薄膜に色素

を担持させた光電変換素子電極と対極とレドックス電解質または正孔輸送材料から構成される。レドックス電解質は酸化還元対を溶媒中に溶解させた溶液や、ポリマーマトリックスに含浸させたゲル電解質、また熔融塩のような固体電解質であっても良い。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、ポリフェニレンなどのディスプレイ液晶相を用いる物などが挙げられる。用いる対極としては導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス、もしくは高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗り付けたものが用いられる。本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール-アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等の有機酸化還元系電解質などをあげることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物-ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子などがあげられ、ヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物が好ましい。ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナリウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム塩等があげられる。

【0045】また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メトキシオキサジリジン-2-オン、スルフォラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコー

ル、3-メトキシオキサジリジン-2-オン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせ用いても良い。ゲル電解質の場合はマトリックスとして、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂などを使用したものが挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01~99重量%で好ましくは0.1~90重量%程度である。

【0046】本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体薄膜に色素を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液を充填することにより得られる。

【0047】

【実施例】以下に実施例に基づき、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り重量部を、また%は重量%をそれぞれ表す。

【0048】合成例1

キナルジン1.4部とトリメリット酸無水物1.9部をトリクロロベンゼン20部に溶解させ、ここに塩化亜鉛0.1部を加える。190℃で24時間攪拌した後、メタノール40部を加え、析出した固体をろ過、メタノール洗浄、乾燥し、化合物1を2.8部を得た。また、各種スペクトル等により構造を確認した。 $\lambda_{\max}(\text{DMF}):459\text{nm}$

【0049】合成例2

スルフォラン30部にピロメリット酸無水物2.2部と3-ヒドロキシ-2-メチルキノリン1.7部を加え、180℃に加熱し、200℃で1時間加熱攪拌した後、メタノール40部を加え、析出した固体をろ過、メタノール洗浄、乾燥し、化合物3を3.4部を得た。また、各種スペクトル等により構造を確認した。 $\lambda_{\max}(\text{DMF}):445\text{nm}$

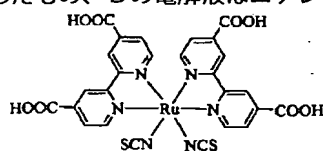
【0050】合成例3

3-ヒドロキシ-2-メチルキノリン1.7部とトリメリット酸無水物1.9部をトリクロロベンゼン20部に溶解させ、ここに塩化亜鉛0.1部を加える。190℃で24時間攪拌した後、メタノール40部を加え、析出した固体をろ過、メタノール洗浄、乾燥し、化合物4を2.8部を得た。また、各種スペクトル等により構造を確認した。 $\lambda_{\max}(\text{DMF}):416\text{nm}$

【0051】実施例

一般式(1)で表される色素を $3 \times 10^{-4}\text{M}$ になるようにEtOHに溶解した。この溶液中に多孔質基板(透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを焼結した半導体薄膜電極)を室温で3時間から一晚浸漬し一般式(1)構造の色素を担持せしめ、溶剤で洗浄し、乾燥させ、色素増感した半導体薄膜の光電変換素子を得た。また実施例4,6,9および比較例2においては半導体薄膜電極の酸化チタン薄膜部分に0.2M四塩化チタン水溶液を滴下し、室温にて24時間静置後、水洗して、再度450度にて30分焼成して得た、四塩化チタン処理半導体薄膜電極を用いて一般式(1)構造の色素を同様に担持した。さら

に実施例3については色素の担持時に包摂化合物として  
 コール酸を  $3 \times 10^{-2} \text{M}$  となるように加えて先の色素溶  
 液を調製し、半導体薄膜に担持して、コール酸処理色素  
 増感半導体薄膜を得た。これと挟むように表面を白金で  
 スパッタされた導電性ガラスを固定してその空隙に電解  
 質を含む溶液を注入した。電解質を含む溶液はA、B、  
 2種類用意した。Aの電解液は3-メトキシプロピオニ  
 トリルにヨウ素/ヨウ化リチウム/1、2-ジメチルー  
 3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド/t-ブ  
 チルピリジンそれぞれ0.1M/0.1M/0.6M  
 /1Mになるように溶解したもの、Bの電解液はエチレ



(278)

【0053】

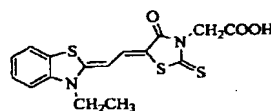
実施例	有機 色素	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	変換効率 (%)
1	1	2.4	0.45	0.8
2	1	3.5	0.44	0.9
3	1	2.1	0.43	0.7
4	1	3.5	0.45	0.9
5	37	0.7	0.41	0.2
6	37	0.8	0.42	0.2
7	40	0.9	0.45	0.2
8	1+278	11.0	0.62	4.8
9	1+279	6.2	0.58	2.6

比較例	有機 色素	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	変換効率 (%)
1	278	11.0	0.71	4.5
2	279	6.3	0.56	2.4

ンカーボネートとアセトニトリルの6対4の溶液にヨウ  
 素/テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイド  
 を0.02M/0.5Mになるように溶解して調製し  
 た。測定する電池の大きさは実行効部分を0.25cm<sup>2</sup>  
 とした。光源は500Wキセノンランプを用いて、A  
 M1.5フィルターを通して100mW/cm<sup>2</sup>とし  
 た。短絡電流、解放電圧、変換効率はポテンシオ・ガル  
 バノスタットを用いて測定した。

【0052】

【化16】



(279)

【表5】

薄膜の TiCl <sub>4</sub> 処理	コール酸 処理	電解液
未処理	未処理	A
未処理	未処理	B
未処理	処理	B
処理	未処理	B
未処理	未処理	B
処理	未処理	B
未処理	未処理	B
未処理	未処理	A
未処理	未処理	B

【0054】

【発明の効果】 本発明の色素増感光電変換素子におい

て、一般式(1)の色素を用いることにより変換効率の高  
 い太陽電池を提供することが出来た。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA07 AA14 CB11 FA03 FA06  
 GA03

5H032 AA06 AS06 AS16 EE02 EE16